

Instytut Chemii UMCS
Zakład Syntezy Organicznej
Kierownik: doc. dr Wawrzyniec Podkościelny
Instytut Przyrodniczych Podstaw Produkcji Roślinnej Akad. Roln. w Lublinie
Kierownik: doc. dr hab. Eugeniusz Gawroński

Wawrzyniec PODKOŚCIELNY, Danuta WDOWICKA,
Eugeniusz GAWROŃSKI

**O syntezie niektórych soli czwartorzędowych zasad amoniowych
pochodnych 5-bromometyloacenaftenu**

Синтез некоторых солей четвертичных аммониевых оснований
производных 5-бромметилаценафтена

About the Synthesis of Some Quaternary Ammonium Basic Salts of the
5-Bromomethylacenaphthene Derivatives

Różnorodne sole czwartorzędowych zasad amoniowych już od dość dawna wzbudzały duże zainteresowanie ze względu na swą aktywność biologiczną [1, 2, 3]. Kontynuując badania nad aktywnością fizjologiczną niektórych pochodnych acenaftenu [4], w niniejszej pracy przedstawiono wyniki doświadczeń nad syntezą kilku nowych soli czwartorzędowych zasad amoniowych pochodnych 5-bromometyloacenaftenu jako domniemych regulatorów wzrostu roślin.

Badania rozpoczęto od opracowania dogodnych syntez prowadzących do otrzymania związku podstawowego, tj. 5-bromometyloacenaftenu. Rozpatrzono dwa możliwe sposoby zrealizowania tych syntez. Produktem wyjściowym mógł być 5-bromoacenaften lub 5-acetyloacenaften, który należałoby przerobić na kwas 5-acenaftenokarboksylowy przez działanie suchym CO_2 metodą Richtera [5] na odpowiedni bromek acenaftylomagnezowy lub w drugim przypadku — przez utlenienie acetylozwiązku. Po przeprowadzeniu wstępnych doświadczeń wybrano drugi sposób, który w naszych warunkach okazał się bardziej dogodny. 5-Acetyloacenaften otrzymano zmodyfikowaną metodą, przez działanie na acenaften chlorkiem acetylu wobec chlorku glinu, wprowadzając jako medium reakcji czterochloroetan,

zamiast dotychczas używanego dwusiarczku węgla [6] lub nitrobenzenu [7]. Acetylozwiązek poddano następnie utlenianiu podbrominem sodowym w wodno-dioksanowym roztworze, otrzymując w ten sposób z wysoką wydajnością kwas 5-acenaftenokarboksylowy. Postępując zgodnie z metodą Richtera [5], otrzymany kwas 5-acenaftenokarboksylowy przeprowadzono przez redukcję wodorkiem litowo-glinowym w środowisku eterowym w 5-hydroksymetyloacenaften, a ten z kolei sposobem Morrisona [8] przerobiono na pożądaną 5-bromometyloacenaften.

Nowe sole czwartorzędowych zasad amoniowych otrzymano w reakcji odpowiednich trzeciorzędowych zasad aminowych z 5-bromometyloacenaftenem. Niektóre własności fizykochemiczne otrzymanych związków amoniowych zestawiono w tab. 1. Przeprowadzone dotychczas doświadczenia dotyczące aktywności fizjologicznej dwóch spośród siedmiu otrzymanych związków, tj. bromku (5-acenaftylometylo)-pirydoniowego i bromku (5-acenaftylometylo)-piperydoniowego pozwoliły stwierdzić, że nie wszystkie rośliny testowe (proso, fasola, sałata, ogórki i rzepak) są jednakowo wrażliwe na badane związki, mimo zastosowania identycznych stężeń. Warto nadmienić, że badane związki amoniowe, pochodne acenaftenem, oprócz wywoływania efektów fizjologicznych, typowych dla retardin, wykazują aktywność cytokininową. Powstrzymują bowiem w starzejących się liściach ogórków rozkład chlorofilu w ciemności, wzmagają inicjację korzeni i współdziałają ze światłem czerwonym w stymulowaniu kiełkowania fotoblastycznych nasion sałaty Grand Rapids [9].

Tab. 1. Sole amoniowe pochodne 5-bromometyloacenaftenem

Nr	Nazwa związku	Wzór sumaryczny Ciężar cząsteczkowy	T.t. °C	Analiza % N	
				oblicz.	otrzym.
5	Bromek trójmetylo-(5-acenaftylometylo)-amoniowy	$C_{16}H_{20}NBr$ 306,26	245	4,57	4,42
6	Bromek trójetylo-(5-acenaftylometylo)-amoniowy	$C_{19}H_{26}NBr$ 348,34	133–134	4,04	4,30
7	Bromek dwumetylo-(5-acenaftylometylo)-fenyloamoniowy	$C_{21}H_{22}NBr$ 368,33	114–115	3,81	4,04
8	Bromek (5-acenaftylometylo)-pirolidoniowy	$C_{17}H_{20}NBr$ 318,27	146	4,40	4,59
9	Bromek (5-acenaftylometylo)-morfoliniowy	$C_{17}H_{20}NOBr$ 334,27	248	4,19	4,20
10	Bromek (5-acenaftylometylo)-pirydoniowy	$C_{18}H_{16}NBr$ 326,25	180–181	4,29	4,32
11	Bromek (5-acenaftylometylo)-piperydoniowy	$C_{18}H_{22}NBr$ 332,30	243	4,22	4,38

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. 5-Acetyloacenaften

W okrągłodennej kolbie, zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, wkraplacz i chłodnicę zwrotną zamkniętą rurką z chlorkiem wapnia, rozpuszczono 77 g (0,50 mola) acenaftenu w 150 ml czterochloroetanu. Do roztworu dodano 100 g (0,75 mola) chlorku glinu, a następnie podczas mieszania i ziębienia (temp 0—8°C) wprowadzono porcjami 56 g (0,75 mola) chlorku acetylu. Potem chłodzenie przzerwano, usuwając łaźnię z lodem, a zawartość kolby ogrzewano na łaźni wodnej (temp. łaźni 60°C), aż do chwili zakończenia wydzielania się chlorowodoru (ok. 4 godz.). Mieszaninę po reakcyjną zadano porcjami drobno tłuczonego lodu (250 g). Warstwę organiczną oddzielono, przemyto wodą (3×200 ml), wysuszono bezwodnym chlorkiem wapnia i oddestylowano rozpuszczalnik. Pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (12 mm Hg), zbierając nie przereagowany acenaften aż do momentu osiągnięcia temp. 180°C, a następnie właściwy produkt destylowano w temp. 190—200°C (przy 12 mm Hg). 5-Acetyloacenaften (45 g) po krystalizacji z etanolu (180 ml) przedstawiał jasno-żółte płytki o t.t. 70°C (lit. [6, 8, 10] t.t. 75°, 69—70°, 57° i 70°C). Wyd. 29 g. Związek dobrze rozpuszcza się w benzenie, miernie w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

2. Kwas 5-acenaftenokarboksylowy

W trójszyjnej, okrągłodennej kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne i termometr, oziębiono do temp. -10°C roztwór 120 g wodorotlenku sodu w 480 ml wody. Do kolby wkroplono, energicznie mieszając, 118 g bromu w ciągu 10 min. i wprowadzono 40 g 5-acetyloacenaftenu. Następnie, nie przerywając mieszania, wkroplono do zawiesiny 270 ml dioksanu, zwracając uwagę, aby temperatura wewnątrz cieczy nie przekraczała 5°C. Po usunięciu łaźni z lodem zawartość kolby mieszano jeszcze przez 5 godz. w temp. pokojowej. Wydzieloną częściowo sól sodową odsączono, a znajdujący się w mieszaninie reakcyjnej nadmiar NaOBr rozłożono NaHSO₃. Po oddestylowaniu dioksanu (pod zmn. ciśn. z łaźni wodnej), wydzielili się po ochłodzeniu do temp. pokojowej dalsza porcja soli sodowej kwasu 5-acenaftenokarboksylowego. Otrzymaną w dwóch porcjach sól (42 g) rozpuszczono w 1500 ml gorącej wody, odbarwiono węglem aktywnym i przesączono. Z roztworu po zakwaszeniu 10% kwasem solnym (Kongo), wydzielił się bezbarwny, bezpostaciowy produkt (30 g), który krystalizowano z lod. kwasu octowego (350 ml). Bezbarwne drobne płytki o t.t. 217—219°C (lit. [5, 8] t.t. 214—218°C, 207—211°C).

Otrzymany kwas 5-acenaftenokarboksylowy miernie rozpuszcza się w lod. kwasie octowym, trudno w metanolu i etanolu, nie rozpuszcza się w wodzie.

3. 5-Hydroksymetyloacenaften

5-Hydroksymetyloacenaften otrzymano metodą Richtera [5] przez redukcję kwasu 5-acenaftenokarboksylowego wodorkiem litowo-glinowym w środowisku eterowym. Z 10 g kwasu otrzymano 8 g surowego alkoholu, który po krystalizacji z benzenu przedstawiał bezbarwne igły o t.t. 156—157°C (lit. [5, 8 11] t.t. 155—156°C, 155—157°C, 153,8—154,8°C). Wyd. 6 g. 5-Hydroksymetyloacenaften dobrze rozpuszcza się w chloroformie, acetonie, dioksanie i lod. kwasie octowym, miernie w metanolu, etanolu i benzenie, trudno w wodzie.

4. 5-Bromometyloacenaften

Reakcję bromowania 5-hydroksymetyloacenaftenu przeprowadzono metodą Morrisona [7]. Z 21 g karbinolu otrzymano 20 g bromozwiązku, który po krystalizacji z acetonu i eteru naftowego (1:1) przedstawiał bezbarwne igły o t.t. 118—119°C (lit. [8] t.t. 117—119°C). Wyd. 16 g. 5-Bromometyloacenaften dobrze rozpuszcza się w benzenie, metanolu, etanolu i dioksanie, miernie w acetonie, trudno w eterze naftowym.

5. Bromek trójmetylo-(5-acenaftylo-metylo)- -amoniowy

1,23 g (0,005 mola) 5-bromometyloacenaftenu rozpuszczono w 30 ml chloroformu i po oziębieniu do temp. -10°C zadano 0,12 ml (0,005 mola) trójmetyloaminy oziębionej również do temp. -10°C . Reagującą mieszaninę utrzymywano w łaźni z lodem przez 3 godz., a następnie 2 godz. w temp. pokojowej. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość zadano 10 ml acetonu. Wydzielony osad odsączono i krystalizowano z wody. Bezbarwne blaszki. Wyd. 0,3 g. Bromek dobrze rozpuszcza się w wodzie i chloroformie, trudno w acetonie, benzenie i eterze.

6. Bromek trójetylo-(5-acenaftylo-metylo)- -amoniowy

1,23 g (0,005 mola) 5-bromometyloacenaftenu rozpuszczono w 30 ml chloroformu, dodano 0,7 ml (0,005 mola) trójetyloaminy i ogrzewano 10 min. na łaźni wodnej (temp. łaźni 60°) pod chłodnicą zwrotną. Pozostałość

po oddestylowaniu rozpuszczalnika zadano 10 ml benzenu. Wydzieloną sól odsączono i krystalizowano z wody. Bezbarwne igły. Wyd. 0,3 g. Bromek dobrze rozpuszcza się w wodzie i chloroformie, miernie w acetonie, bardzo trudno w benzenie i eterze.

7. Bromek dwumetylo-(5-acenaftylometylo)- -fenyloamoniowy

1,23 g (0,005 mola) 5-bromometyloacenaftenu rozpuszczono w 30 ml chloroformu, dodano 0,6 ml (0,005 mola) N-dwumetyloaniliny i ogrzewano do wrzenia 10 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Roztwór odbarwiono węglem drzewnym i po odpędzeniu rozpuszczalnika pozostałość krystalizowano z wody. Bezbarwne igły. Wyd. 0,2 g. Bromek łatwo rozpuszcza się w acetonie i chloroformie, miernie w wodzie i benzenie, bardzo trudno w eterze.

8. Bromek (5-acenaftylometylo)-pirolidoniowy

1,23 g (0,005 mola) 5-bromometyloacenaftenu rozpuszczono w 25 ml chloroformu, dodano 0,4 ml (0,005 mola) pirolidyny i ogrzewano do wrzenia 10 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość zadano 10 ml acetonu i wydzielony osad odsączono. Związek po krystalizacji z wody przedstawiał bezbarwne igły. Wyd. 0,3 g. Bromek (5-acenaftylometylo)-pirolidoniowy bardzo dobrze rozpuszcza się w chloroformie, miernie w wodzie, benzenie, metanolu i etanolu, trudno w acetonie i eterze.

9. Bromek (5-acenaftylometylo)-morfoliniowy

1,23 g (0,005 mola) 5-bromometyloacenaftenu rozpuszczono w 30 ml chloroformu, dodano 0,4 ml (0,005 mola) morfoliny i ogrzewano do wrzenia 20 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Następnie po oddestylowaniu rozpuszczalnika pozostałość krystalizowano z wody, otrzymując bezbarwne dobrze wykształcone igły. Wyd. 1 g. Bromek dobrze rozpuszcza się w chloroformie i wodzie, miernie w benzenie, metanolu i etanolu, trudno w acetonie i eterze.

10. Bromek (5-acenaftylometylo)-pirydoniowy

1,23 g (0,005 mola) 5-bromometyloacenaftenu rozpuszczono w 30 ml chloroformu, dodano 0,4 ml (0,005 mola) pirydyny i ogrzewano do wrzenia 10 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika dodano 10 ml acetonu i wydzieloną sól odsączono. Związek

po krystalizacji z wody przedstawiał dobrze wykształcone bezbarwne igły. Wyd. 0,55 g. Bromek (5-acenaftylometylo)-pirydoniowy dobrze rozpuszcza się w chloroformie i wodzie, miernie w metanolu i etanolu, trudno w acetonie i eterze.

11. Bromek (5-acenaftylometylo)-piperydoniowy

1,23 g (0,005 mola) 5-bromometyloacenaftenu rozpuszczono w 25 ml chloroformu i dodano 0,5 ml (0,005 mola) piperydyny. Całość ogrzewano do wrzenia 10 min. na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Do pozostałości otrzymanej po oddestylowaniu rozpuszczalnika dodano 10 ml benzenu. Wydzieloną sól odsączono i krystalizowano z wody. Bezbarwne igły. Wyd. 0,5 g. Bromek (5-acenaftylometylo)-piperydoniowy dobrze rozpuszcza się w wodzie i chloroformie, miernie w etanolu i dioksanie, trudno w acetonie, benzenie i eterze.

PIŚMIENNICTWO

1. Jones R. L., Metcalfe T. P., Sexton W. A.: *Biochem. J.* **45**, 143 (1949).
2. Jones R. L., Madinaveitia J., Metcalfe T. P., Sexton W. A.: *Biochem. J.* **47**, 110 (1950).
3. Wirwille J. W., Mitchel J. W.: *Botan. Gaz.* **111**, 491 (1950).
4. Gawroński E., Podkościelny W.: *Acta Soc. Bot. Polon.* **36**, 467 (1967).
5. Richter H. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2774 (1953).
6. Graebe C., Haas P.: *Ann.* **327**, 91 (1903).
7. Nightungale D., Ungnade H. E., French H. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1262 (1945).
8. Morrison D. C.: *J. Org. Chem.* **23**, 33 (1958).
9. Gawroński E., Podkościelny W., Wdowicka D.: *XI Zjazd PTBiochem.* **57** (1973).
10. Fieser L. F., Hersberg E. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1272 (1939).
11. Fieser L. F., Jones J. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1666 (1942).

РЕЗЮМЕ

С помощью модифицированных методов мы получили следующие исходные химические соединения: 5-ацетилаценафтен и 5-аценафтен-карбоновую кислоту, которые нужны, после проведения соответствующих химических превращений к синтезу 5-бромметилаценафтена.

Новые соединения, такие как: бромистый триметил(5-аценафтенметил) амоний, бромистый триэтил(5-аценафтенметил) аммоний, бромистый диметил(5-аценафтенметил) фениламмоний, бромистый(5-аценафтенметил) пирролидин, бромистый(5-аценафтенметил) морфолин,

бромистый(5-аценафтенметил) пиридин и бромистый (5-аценафтенметил) пиперидин были получены в реакции 5-бромметилаценафтена с соответствующими третичными аммониевыми основаниями в хлороформе. Некоторые физико-химические свойства этих соединений представляет таб. 1.

На основе опытов над физиологической активностью, которые до сих пор проводились с помощью бромистого (5-аценафтенметил) пиридина и бромистого(5-аценафтенметил) пиперидина мы пришли к выводу, что не все исследуемые тестовые растения одинаково реагируют на эти соединения. Сверх того следует добавить, что аммониевые производные аценафтена, кроме произведения физиологических эффектов типичных для ретардантов проявляют цитокиновую активность.

S U M M A R Y

The following initial compounds: 5-acetyladenaphthene and 5-acenaphthenecarboxylic acid have been obtained with the use of modified methods. After some changes they were used in the synthesis of 5-bromomethyladenaphthene.

The new compounds: trimethyl-(5-acenaphthylmethyl)-ammonium bromide, triethyl-(5-acenaphthylmethyl)-ammonium bromide, dimethyl-(5-acenaphthylmethyl)-phenylammonium bromide, (5-acenaphthylmethyl)-pyrrolidinium bromide, (5-acenaphthylmethyl)-morpholinium bromide, (5-acenaphthylmethyl)-pyridinium bromide, and (5-acenaphthylmethyl)-piperidinium bromide, have been obtained by reaction of 5-bromomethyladenaphthene with the corresponding tertiary amines bases in chloroform. Some physico-chemical properties of these compounds are presented in Table 1.

The results of the experiments carried out on the physiological activity of (5-acenaphthylmethyl)-pyridinium and -(5-acenaphthylmethyl)-piperidinium bromides have shown that not all test plants are equally sensitive to these compounds. Furthermore, the ammonium derivatives of acenaphthene besides developing physiological effects typical of retardants, show cytokinin activity.

